



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 195 46 614 C 2**

⑳ Aktenzeichen: 195 46 614.4-24
㉑ Anmeldetag: 13. 12. 95
㉒ Offenlegungstag: 19. 6. 97
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 12. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 22 C 27/06
C 22 C 38/18
H 01 M 8/02
H 01 M 2/00
C 22 C 1/08



DE 195 46 614 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦② Erfinder:
Quadackers, Willem J., Dr., Wijnandsrade, NL

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE-PS	1 60 410
DE	44 10 711 A1
DE	40 09 138 A1
GB	11 66 591 C
US	40 29 477
EP	05 78 855 A1
EP	05 70 072 A2

⑤④ Oxidationsbeständige, chromoxidbildende Legierung

⑤⑦ Bauteil, bestehend aus einer Legierung aus (in
Gew.-%):
15-30% Chrom,
bis zu 1% reaktive Elemente, deren Sauerstoff-Affinität
höher als die von Chrom ist, und
Eisen, Nickel und/oder Kobalt sowie herstellungsbedingte
Verunreinigungen als Rest, als Substrat,
welches eine Oberflächenschicht aufweist, in der Oxide
eines reaktiven Elements bis zu 30 at.-%, gerechnet in Be-
zug auf den Anteil des reaktiven Elements, auftreten.

DE 195 46 614 C 2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Bauteil, das aus einer chromoxidbildenden Legierung besteht sowie auf ein Herstellungsverfahren für das Bauteil. Die chromoxidbildende Legierung besteht aus Chrom, bis zu 1% reaktive Elemente, deren Sauerstoff-Affinität höher als die von Chrom ist, Eisen, Nickel und/oder Cobalt sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen als Rest.

Eine Legierung der vorgenannten Art ist aus der Druckschrift EP 0 570 072 A2 bekannt. Eine chromhaltige Legierung mit 15–30 Gew.-% Chrom und zugesetzten reaktiven Elementen wird ferner in der Druckschrift US 4 029 477 beschrieben.

Beide vorbekannten Legierungen wurden mit der Zielsetzung geschaffen, oxidationsbeständige Werkstoffe bereitzustellen.

Chromoxidbildende Legierungen auf der Basis NiCr, FeCr, FeNiCr, CoCr oder Cr werden in vielen Bereichen der Technik (Turbinen- und Triebwerksbau, Chemie, Ofenbau, Energieumwandlungsanlagen wie Brennstoffzellen, Müllverbrennung, etc.) als Konstruktionswerkstoffe für Hochtemperaturkomponenten eingesetzt. Die Korrosionsbeständigkeit bei hohen Betriebstemperaturen (z. B. bei 500–1100°C) beruht auf Cr₂O₃-Deckschichten, die sich bei Betriebstemperatur durch selektive Oxidation des Legierungselementes Cr (typische Konzentration in den betreffenden Legierungen > 15%) an der Komponentenoberfläche bilden.

Chromoxidbildende Legierungen sind bei hohen Temperaturen nur bedingt einsetzbar. Z. B. ist aus DE 44 10 711 bekannt, daß bei bipolaren Platten in Hochtemperatur-Brennstoffzellen die sich bildenden Chromoxid-Deckschichten abplatzen und so die Lebensdauer und Funktionsweise der Komponente begrenzt wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehenden Bauteils, das unter Hochtemperatur-Bedingungen eine gegenüber dem vorgenannten Stand der Technik erhöhte Lebensdauer und verbesserte Funktionsweise aufweist. Ferner ist Aufgabe der Erfindung die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung des Bauteils.

Gelöst werden die Aufgaben durch ein Bauteil mit den Merkmalen des Haupt- sowie ein Herstellungsverfahren mit den Merkmalen des Nebenanspruchs.

Die Lebensdauer der Legierung wird erstens durch in geringen Mengen (z. B. 0,1–1 Mass.-%) zugesetzte reaktive Elemente zur Legierung gesteigert.

Zweitens sind reaktive, in der Oberfläche der Legierung implantierte oder auf der Oberfläche aufgebrachte Elemente vorgesehen. Unter reaktiven Elementen sind chemische Elemente wie z. B. Y, Ce, Hf, La zu verstehen, die eine höhere Affinität zum Sauerstoff im Vergleich zu Chrom aufweisen. Diese verlangsamen oder stoppen den Transport von Sauerstoff- und Metallionen durch Cr₂O₃.

Bilden sich Cr₂O₃-Deckschichten auf der Legierung, so diffundieren die reaktiven Elemente in die Deckschichten hinein. Infolge des Diffusionsprozesses werden die reaktiven Elemente in die Oxidkorn Grenzen eingebaut und blockieren dann die Transportwege für Metall- und Sauerstoffionen. Die weitere Bildung von Cr₂O₃ wird hierdurch verlangsamt. Das verlangsamte Wachstum führt wiederum zu einer verbesserten Haftung der Cr₂O₃-Deckschicht auf der Legierung. Aufgrund dieser zwei Wirkungen wird insbesondere bei einem Einsatz unter hohen Temperaturen die Funktionsweise der Legierung bzw. eine aus dieser Legierung hergestellte bipolare Platte wesentlich verbessert sowie ihre Lebensdauer erheblich erhöht.

Die Diffusionsgeschwindigkeit reaktiver Elemente von der Legierung in die sich bildende Oxidschicht beeinflusst die gewünschte Wirkung: Je schneller reaktive Elemente in sich bildende Cr₂O₃-Deckschichten hineindiffundieren, desto eher wird das Wachstum dieser Deckschichten vorteilhaft verlangsamt. Eine verbesserte Ausgestaltung der Erfindung liegt daher vor, wenn Mittel vorgesehen sind, die den Diffusionsprozeß der reaktiven Elemente in die sich bildende Cr₂O₃-Schicht fördern.

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist z. B. vergleichsweise gering, wenn die Legierungsmatrix nur eine geringe Löslichkeit für das reaktive Element aufweist z. B. ist Yttrium oder Yttriumoxid in einer Cr-Basislegierung nur gering löslich. Vorteilhaft sind daher Legierung und reaktives Element so zu wählen, daß die Löslichkeit groß ist. Beispielsweise ist die Löslichkeit von Y in Ni-20-Cr-Y₂O₃ erheblich höher als in einer Cr-Basislegierung mit Yttriumoxid. Eine derartige Auswahl stellt ein Mittel zur Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit dar.

Im Fall von Yttrium oder Yttriumoxid in einer Cr-Basislegierung ist beispielsweise ferner das reaktive Element in der Legierung in einer thermodynamisch stabilen Phase gebunden (z. B. Y in Form von Y-Oxid). Die thermodynamisch stabile Phase erschwert weiter nachteilhaft die Diffusion des reaktiven Elementes in die Chromoxid-Deckschicht. Vorteilhaft sind die Kombinationen so auszuwählen, daß eine thermodynamisch instabile Phase vorliegt. Ni₉Y ist eine geeignet weniger stabile Phase in einer Ni-20Cr-Y₂O₃-Legierung.

Bei ODS-Legierungen (d. h. Legierungen mit reaktive Element-Oxide-Dispersionen, insbesondere Y₂O₃) auf NiCr- und insbesondere Cr-Basis treten geringe Diffusionsgeschwindigkeiten auf. Hohe Wachstumsraten der Chromoxid-Deckschichten treten daher z. B. bei 1000°C etwa 20 h lang auf. Bei tieferen Temperaturen kann diese Zeit hoher Wachstumsraten noch wesentlich länger sein. Erst nach 20 Stunden und mehr ist der Diffusionsprozeß soweit fortgeschritten, daß die erwünschten sehr geringen Wachstumsraten eintreten.

Um die Zeit bis zum Eintreten geringer Wachstumsraten zu verkürzen, sind in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung vorteilhaft in bzw. an der Legierungsoberfläche vor Oxidation bzw. vor Betriebseinsatz reaktive Elemente oder deren Oxide in sehr hohen Konzentrationen vorgesehen. Die hohe Konzentration stellt ein Mittel zur Beschleunigung der Diffusionsgeschwindigkeit dar. Insbesondere Konzentrationen gemäß den Ausführungsbeispielen haben sich als erfolgreich herausgestellt.

Die reaktiven Elemente sind insbesondere als sehr dünne Schicht zu implantieren oder auf die Legierungsoberfläche aufzubringen, da es lediglich auf das Konzentrationsgefälle ankommt, um die rasche Diffusion zu bewirken. Insbesondere Schichtdicken gemäß den Ausführungsbeispielen haben sich als erfolgreich herausgestellt.

Ausführungsbeispiel 1

Die Oberfläche einer metallischen Legierung wurde mit Ionen eines reaktiven Elementes implantiert. Die Implantationsdosis von reaktiven Elementen lag zwischen $5 \cdot 10^{15}$ und $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm². Als vorteilhaft hat sich eine Dosis zwischen $1 \cdot 10^{16}$ und $1 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² herausgestellt. Die maximale Konzentration reaktiver Elemente betrug in der implantierten Zone 30 at.-%. Vorteilhaft waren Konzentrationen von 5–10 at.-%.

Die Tiefe der implantierten Zone lag bei maximal 500 nm. Vorteilhaft lagen sie bei 10–500 Angström.

Zur Herstellung einer Legierung wurde diese in oxidierender Atmosphäre (z. B. Luft) bei einer Temperatur zwischen 300 und 800°C, bevorzugt jedoch zwischen 400 und 600°C, für maximal zwei Stunden, bevorzugt für 5–20 Minuten vorgewärmt. Anschließend wurde die heiße Legierungsprobe in eine gesättigte wäßrige Lösung eines Nitrates des gewünschten reaktiven Elements getaucht. Nach Entfernen der Legierung aus der Lösung wurde die Probe erneut bei gleichen oder ähnlichen Bedingungen wie beim ersten Erwärmungsschritt erwärmt. Abhängig von der verwendeten Nitratlösung, den Erwärmungstemperaturen und -zeiten entstand durch diese dreistufige Behandlung an der Legierungs- bzw. Komponentenoberfläche eine sehr dünne Schicht (1–200 nm) bestehend aus dem Oxid des reaktiven Elements.

Es hat sich gezeigt, daß bei Legierungen, die bereits reaktive Elemente in metallischer Form und insbesondere in Form einer Oxiddispersion aufwiesen, die Wachstumsrate der Cr-Oxid-Deckschicht in den Anfangsstadien hoch ist. Dies galt insbesondere für Legierungen, die nur eine geringe Löslichkeit für das reaktive Element aufweisen. Erst nach längere Zeiten nahm die Wachstumsrate stark ab.

Hergestellt und untersucht wurden Legierungen auf NiCr-, FeCr- und Cr-Basis gemäß Ausführungsbeispielen 1 oder 2 und zwar solche, die bereits zugesetzte reaktive Elemente (insbesondere Y) beinhaltenen sowie Legierungen ohne derartige Zusätze. Die entsprechend den Ausführungsbeispielen 1 oder 2 in einer sehr dünnen Schicht an bzw. in die Oberfläche eingebrachten reaktiven Elemente (insbesondere Y) oder deren Oxide wurden bei Einsatz der Legierung unter oxidierenden Bedingungen und hohen Temperaturen in die Cr-Oxidschicht eingebaut.

Wurden Oberflächen von Legierungen, die keine Zusätze von reaktiven Elementen und/oder deren Oxide enthielten nach Ausführungsbeispiel 1 oder 2 modifiziert, so wurden in den Anfangsstadien der Oxidation niedrige Wachstumsraten der Cr₂O₃-Deckschichten beobachtet.

Diese günstige Wirkung ging jedoch bereits nach wenigen Stunden (10 bis 100 Stunden je nach herrschender Temperatur) verloren.

Wurde eine Legierung (oder eine Komponente aus einer derartigen Legierung), die Zusätze von reaktiven Elementen und/oder deren Oxiden enthielt vor Oxidation bzw. Betriebseinsatz entsprechend Ausführungsbeispiel 1 oder 2 behandelt, so trat sofort, d. h. auch in den Anfangsstadien der Oxidation, geringe Oxidschichtwachstumsraten auf. Die geringen Wachstumsraten und die gute Schichthaftung blieben auch nach langen Zeiten erhalten.

Patentansprüche

1. Bauteil, bestehend aus einer Legierung aus (in Gew.-%):
15–30% Chrom,
bis zu 1% reaktive Elemente, deren Sauerstoff-Affinität höher als die von Chrom ist, und
Eisen, Nickel und/oder Kobalt sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen als Rest, als Substrat, welches eine Oberflächenschicht aufweist, in der Oxide eines reaktiven Elements bis zu 30 at.-%, gerechnet in Bezug auf den Anteil des reaktiven Elements, auftreten.
2. Verfahren zum Herstellen des Bauteils nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus einer Legierung nach Anspruch 1 mit einer Ionendichte von $5 \cdot 10^{15}$ bis $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² der reaktiven Ele-

- Leerseite -